

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-228813

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月24日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	F I
C 0 8 L 77/00		C 0 8 L 77/00
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00
	3/02	3/02
	3/04	3/04
	3/08	3/08

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-26963

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月9日

(71) 出願人 594137579

三菱エンジニアリングプラスチックス株式
会社

東京都中央区京橋一丁目1番1号

(72) 発明者 森本 肇

神奈川県平塚市東八幡5-6-2 三菱エ
ンジンエンジニアリングプラスチックス株式会社技
術センター内

(72) 発明者 渡辺 宜義

神奈川県平塚市東八幡5-6-2 三菱エ
ンジンエンジニアリングプラスチックス株式会社技
術センター内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 晃司

(54) 【発明の名称】 レーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 レーザ光により樹脂成形品表面に鮮明な印
字、描画が施すことができ、機械的物性に優れ、且つ成
形品の外観特性と難燃性に優れたレーザマーキング用ポ
リアミド樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) ポリアミド6樹脂20~90重量
%と(B) 芳香族ポリアミド樹脂10~80重量%とか
らなる混合ポリアミド樹脂100重量部に、(C) 無機
充填剤30~150重量部、(D) 赤燐0.5~10重
量部、(E) 赤燐以外の難燃剤0~80重量部および
(F) カーボンブラックおよび/またはチタンブラック
を含む着色剤0.01~10重量部を配合してなり、該
芳香族ポリアミド樹脂が、パラキシリレンジアミンとメ
タキシリレンジアミンを含む混合ジアミンと脂肪族ジカ
ルボン酸との重縮合反応より得られるポリアミドを主成
分とするポリアミド樹脂であるレーザマーキング用ポリ
アミド樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリアミド6樹脂20～90重量%と(B)芳香族ポリアミド樹脂10～80重量%とからなる混合ポリアミド樹脂100重量部に、(C)無機充填剤30～150重量部、(D)赤燐0.5～10重量部、(E)赤燐以外の難燃剤0～80重量部および(F)カーボンブラックおよび/またはチタンブラックを含む着色剤0.01～10重量部を配合してなり、該芳香族ポリアミド樹脂が、パラキシリレンジアミンとメタキシリレンジアミンを含む混合ジアミンと脂肪酸ジカルボン酸との重縮合反応より得られるポリアミドを主成分とするポリアミド樹脂であるレーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物。

【請求項2】 ポリアミド6樹脂の相対粘度が、1.8～4.0であることを特徴とする請求項1に記載のレーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物。

【請求項3】 混合ジアミンが、パラキシリレンジアミン15～50モル%とメタキシリレンジアミン50～85モル%を含む混合ジアミンであることを特徴とする請求項1または2に記載のレーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物。

【請求項4】 脂肪酸ジカルボン酸が、 α 、 ω -直鎖脂肪酸ジカルボン酸であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のレーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物。

【請求項5】 脂肪酸ジカルボン酸が、炭素数6～12の脂肪酸ジカルボン酸であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載のレーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物。

【請求項6】 芳香族ポリアミド樹脂の相対粘度が、1.5～4.0であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載のレーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物。

【請求項7】 赤燐以外の難燃剤が、ハロゲン系難燃剤またはリン系難燃剤であることを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載のレーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物に関し、詳しくはレーザ光を利用して成形品表面に鮮明な印字、描画を施すのに適し、且つ難燃性に優れたレーザマーキング用難燃性ポリアミド樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】レーザ光を照射して熱可塑性樹脂にマーキングを行う方法としては既に多くの方法が提案されており、例えば、(1)熱可塑性樹脂にカーボンブラックおよび/またはグラファイトを添加する方法が特開昭57-116620号公報に開示され、(2)樹脂表面の

マーク層をレーザ光線により蝕刻する方法が特開昭58-67496号公報等に開示され、(3)レーザ光により変色または脱色する充填剤を添加する方法が、特開昭63-216790号公報等に開示されている。

【0003】また、レーザマーキング性に優れたポリアミド樹脂としては、水分率を制御したポリアミドにカーボンを配合したポリアミド樹脂組成物が特開平8-85757号公報に開示されている。しかし、ポリアミド樹脂は吸水性が高く、水分率の制御は容易ではなく、また、発泡やドロリングを起こし安定した成形を行い難く、さらに難燃化するために比較的多量の難燃剤が必要となり機械物性低下の原因となる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、レーザ光により樹脂成形品表面に鮮明な印字、描画が施すことができ、機械的物性に優れ、且つ成形品の外観特性と難燃性に優れたレーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は上述の問題を解決するためになされたものであり、その要旨は、(A)ポリアミド6樹脂20～90重量%と(B)芳香族ポリアミド樹脂10～80重量%とからなる混合ポリアミド樹脂100重量部に、(C)無機充填剤30～150重量部、(D)赤燐0.5～10重量部、(E)赤燐以外の難燃剤0～80重量部および(F)カーボンブラックおよび/またはチタンブラックを含む着色剤0.01～10重量部を配合してなり、該芳香族ポリアミド樹脂が、パラキシリレンジアミンとメタキシリレンジアミンを含む混合ジアミンと脂肪酸ジカルボン酸との重縮合反応より得られるポリアミドを主成分とするポリアミド樹脂であるレーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物に存する。

【0006】以下、本発明につき詳細に説明する。本発明における(A)ポリアミド6樹脂としては、カプロラクタム単位を90モル%以上有するポリアミドであり、カプロラクタム単位以外コモノマー成分からなる単位を含有していてもよい。カプロラクタム単位以外コモノマー成分からなる単位としては、例えば ω -ラウロラクタムなどが挙げられる。

【0007】ポリアミド6樹脂の相対粘度は、98%硫酸中濃度1g/100ml、温度25℃での測定で、好ましくは1.8～4.0である。相対粘度が低すぎると機械的強度が不十分であり、高すぎると成形性が低下する。ポリアミド6樹脂の相対粘度は、より好ましくは2.0～3.8であり、最も好ましくは2.1～3.6である。

【0008】本発明における(B)芳香族ポリアミド樹脂としては、パラキシリレンジアミンとメタキシリレンジアミンを含む混合ジアミンと脂肪酸ジカルボン酸との

3
重縮合反応より得られるポリアミドを主成分とするポリ
アミド樹脂である。

【0009】混合ジアミンとしては、好ましくは、パラ
キシリレンジアミンを15~50モル%とメタキシリ
レンジアミンを50~85モル%を含む混合ジアミンで
ある。混合ジアミンにおけるパラキシリレンジアミンの
割合が15モル%未満であると得られるポリアミドの結
晶化速度が小さく、成形性の低下や成形品の結晶化不良
による変形や機械的強度の低下を生じやすく、50モル
%を超えると得られるポリアミド樹脂の融点が高くなり
すぎ、成形時の加熱による熱劣化を引き起こし易く、成
形が容易でなくなる。混合ジアミンとしては、より好ま
しくは、パラキシリレンジアミンを15~50モル%と
メタキシリレンジアミンを50~85モル%とからなる
混合ジアミンである。

【0010】パラキシリレンジアミンとメタキシリレ
ンジアミンを含む混合ジアミンにおけるジアミンとして
は、パラキシリレンジアミンとメタキシリレンジアミン
以外に脂肪族ジアミン、芳香族ジアミンおよび脂環族ジ
アミンが挙げられる。混合ジアミンにおけるパラキシリ
レンジアミンとメタキシリレンジアミン以外のジアミン
割合は、好ましくは全ジアミンの10モル%以下であ
り、より好ましくは全ジアミンの5モル%以下である。

【0011】脂肪族ジアミンとしては、例えばテトラメ
チレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチ
レンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレン
ジアミン等が挙げられ、芳香族ジアミンとしては、例え
ばメタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン等
が挙げられ、脂環族ジアミンとしては、例えば1,3-
ビスアミノメチルシクロヘキサン、1,4-ビスアミノ
メチルシクロヘキサン等が挙げられる。

【0012】脂肪族ジカルボン酸としては、好ましくは
 α 、 ω -脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。脂肪族ジカ
ルボン酸の炭素数は、好ましくは6~12である。脂肪
族ジカルボン酸の具体例としては、アジピン酸、コハク
酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン
酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等が挙
げられる。

【0013】芳香族ポリアミド樹脂においては、脂肪族
ジカルボン酸以外に少量の芳香族ジカルボン酸を使用す
ることができる。芳香族ジカルボン酸としては、例えば
1,5-ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。芳香
族ジカルボン酸の割合は、好ましくは、全ジカルボン酸
の10モル%以下であり、より好ましくは5モル%以下
である。

【0014】芳香族ポリアミド樹脂の相対粘度は、96
%硫酸中濃度1g/100ml、温度25℃での測定
で、好ましくは1.5~4.0である。相対粘度が低す
ぎると機械的強度が不十分であり、高すぎると成形性が
低下する。芳香族ポリアミド樹脂の相対粘度は、より好

ましくは1.6~3.9であり、最も好ましくは1.7
~3.8である。

【0015】本発明における混合ポリアミド樹脂として
は、(A)ポリアミド6樹脂と(B)芳香族ポリアミド
樹脂とからなり、(A)ポリアミド6樹脂と(B)芳香
族ポリアミド樹脂との比率は20~90重量%/10~
80重量%である。ポリアミド6樹脂が20重量%未満
であると良好な外観の製品を得ることが困難であり、9
0重量%を超えると十分な弾性率を得るのが困難であ
る。(A)ポリアミド6樹脂と(B)芳香族ポリアミド
樹脂との比率は、好ましくは25~80重量%/20~
75重量%である。

【0016】本発明における(C)無機充填剤として
は、繊維状、粉末状、粒状およびフレーク状の無機充填
剤並びにこれらを併用物が挙げられる。繊維状充填剤と
しては、ガラス繊維、チタン酸カリウムや硫酸カルシウ
ムのウィスカー、カーボン繊維、アルミナ繊維等が挙げ
られる。繊維状充填剤の平均繊維長としては、好ましく
は、成形品中で500 μ m以下、さらに好ましくは成形
品中で200 μ m以下である。平均繊維長の測定方法は
顕微鏡法による。

【0017】粉末状、粒状またはフレーク状の無機充填
剤としては、カオリナイト、シリカ、マイカ、ガラスフ
レーク、ガラスビーズ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシ
ウムなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム
などの硫酸塩、硫化物および金属酸化物等が挙げられ
る。更に、ポリアミド樹脂の結晶化を促進するためにタ
ルク粉末を配合することが好ましい。粉末状、粒状また
はフレーク状の無機充填剤の平均粒径は好ましくは10
0 μ m以下であり、さらに好ましくは50 μ m以下であ
る。本発明の樹脂組成物においては、繊維状充填剤と粉
末状、粒状またはフレーク状の無機充填剤とを併用する
ことが、補強効果と寸法安定性の点より好ましい。

【0018】無機充填剤の配合量は、(A)ポリアミド
6樹脂20~90重量%と(B)芳香族ポリアミド樹脂
10~80重量%とからなる混合ポリアミド樹脂100
重量部に対し、30~150重量部であり、好ましくは
40~130重量部である。無機充填剤の配合量が少な
すぎると弾性率が不十分であり、多すぎると良好な外観
の製品を得ることが困難となる。

【0019】本発明における(D)赤燐としては、通
常、比重は2.1~2.3程度の暗赤色の粉末であり、
黄燐を転化釜にて加熱することにより赤燐に転化し精製
することにより得られる。赤燐の配合量は、(A)ポリ
アミド6樹脂20~90重量%と(B)芳香族ポリアミ
ド樹脂10~80重量%とからなる混合ポリアミド樹脂
100重量部に対し、0.5~10重量部である。赤燐
の配合量が0.5重量部未満であると十分な難燃効果及
びレーザーマーキングによる鮮明な印字、描画を得るこ
とが困難となり、10重量部を超えると良好な成形品外

観を得ることが困難となる。赤燐の配合量は、(A) ポリアミド6樹脂20~90重量%と(B) 芳香族ポリアミド樹脂10~80重量%とからなる混合ポリアミド樹脂100重量部に対し、好ましくは1~8重量部である。

【0020】本発明における(E) 赤燐以外の難燃剤としては、一般に市販で入手できる難燃剤であれば使用でき、好ましくは、ハロゲン系難燃剤およびリン系難燃剤等が挙げられる。ハロゲン系難燃剤としては、好ましくはハロゲン化ポリマー等が挙げられる。ハロゲン化ポリマーの具体例としては、ハロゲン化ポリスチレン、ハロゲン化エポキシ、ハロゲン化ポリカーボネートおよびハロゲン化ポリフェニレンエーテル等が挙げられる。

【0021】ハロゲン系難燃剤を配合する場合、更に無機系難燃剤を併用することが好ましい。無機系難燃剤としては、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、ヒドロキシ錫酸亜鉛、ホウ酸亜鉛、水酸化アルミニウムおよび水酸化マグネシウム等が挙げられる。リン系難燃剤としては、リン酸エステル、リン酸アンモニウム塩、ポリリン酸アンモニウム、ハロゲンリン酸エステル、メラミンリン酸塩、メラミンリン酸塩およびこれらの混合物などが挙げられる。

【0022】赤燐以外の難燃剤の配合量は、(A) ポリアミド6樹脂20~90重量%と(B) 芳香族ポリアミド樹脂10~80重量%とからなる混合ポリアミド樹脂100重量部に対し、10~80重量部である。赤燐以外の難燃剤の配合量が10重量部未満であると難燃効果は不十分であり、80重量部を越えると成形品外観が低下する。赤燐以外の難燃剤の配合量は、(A) ポリアミド6樹脂20~90重量%と(B) 芳香族ポリアミド樹脂10~80重量%とからなる混合ポリアミド樹脂100重量部に対し、好ましくは15~70重量部である。

【0023】本発明における(F) カーボンブラックおよび/またはチタンブラックを含む着色剤におけるカーボンブラックおよびチタンブラック以外の着色剤としては、例えば、硫化亜鉛、酸化チタン、ニッケルアンチモニータニウムイエロー、クロムアンチモニータニウムブルー、銅フタロシアニンブルーなどが挙げられる。

【0024】カーボンブラックおよび/またはチタンブラックを含む着色剤の配合量は、(A) ポリアミド6樹脂20~90重量%と(B) 芳香族ポリアミド樹脂10~80重量%とからなる混合ポリアミド樹脂100重量部に対し、0.01~10重量部である。カーボンブラックおよび/またはチタンブラックを含む着色剤の配合量が、0.001重量部未満であると十分な着色効果が得られずレーザーマーキングによる鮮明な印字、描画を得ることが困難となり、10重量部を越えると、押出作業性が低下し、良好な成形品外観や機械的物性を得ることが困難となる。カーボンブラックおよび/またはチタンブラックを含む着色剤の配合量は、(A) ポリアミド6

樹脂20~90重量%と(B) 芳香族ポリアミド樹脂10~80重量%とからなる混合ポリアミド樹脂100重量部に対し、好ましくは0.05~8重量部である。

【0025】本発明のレーザーマーキング用ポリアミド樹脂組成物においては、必要に応じて、他の添加剤、例えば、帯電防止剤、滑剤、可塑剤、酸化、熱及び紫外線による劣化に対する安定剤等を配合することができる。本発明のレーザーマーキング用ポリアミド樹脂組成物を製造するには、公知の配合方法を用いることができ、例えば、原料をブレンダー等で配合後、単軸または二軸の押出機を用いて溶融混練する方法が挙げられる。本発明のレーザーマーキング用ポリアミド樹脂組成物から成形品を製造するには、公知の成形方法を用いることができ、成形方法としては、例えば、射出成形法等が挙げられる。本発明の樹脂組成物を成形してなる成形品は、一般的な金型温度(70~90℃)での表面外観に優れている。

【0026】本発明のレーザーマーキング用ポリアミド樹脂組成物からなる成形品に、レーザーマーキングを施すには、例えば、0.5 J/cm²パルス以上のエネルギーを照射表面に与えることができるパルス型レーザー、または出力0.5 W以上の走査型レーザーを用いることで鮮明なレーザーマーキングを与えることができる。こうしたレーザーとしては、炭酸ガスレーザー、半導体レーザー、YAGレーザー、エキシマレーザーなどを挙げることができ、好ましくはTAE型炭酸ガスレーザー、走査型炭酸ガスレーザー、YAGレーザーなどが挙げられる。

【0027】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【実施例】実施例及び比較例における各成分は、以下のものを使用した。

(1) ポリアミド6樹脂：三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製ノバミッド1008、相対粘度2.3。

(2) 芳香族ポリアミド樹脂：参考例1で得られた芳香族ポリアミドA。

(3) 芳香族ポリアミド樹脂：参考例2で得られた芳香族ポリアミドB。

【0028】(4) 無機充填剤：タルク、林化成(株)製ミクロンホワイト5000A、平均粒径4.1 μm。

(5) 無機充填剤：ガラス繊維、日本電気硝子(株)製ECS03T-296GH、平均繊維径10 μm、平均繊維長150 μm。

(6) 無機充填剤：炭酸カルシウム、日東粉化工業(株)製NS100、粒径1.5 μm。

【0029】(7) 赤燐：赤燐、日本化学工業(株)ヒシガードTP-10。

(8) 難燃剤：臭素化ポリスチレン、グレートレークスケミカルコーポレーション製GREAT LAKES PDBS-80。

(9) 難燃助剤: 三酸化アンチモン、日本精鉱(株)製 PATOX-M。

(10) 着色剤: カーボンブラック、三菱化学(株)製 カーボンブラック#44B。

【0030】〔参考例1〕アジピン酸を窒素雰囲気の反応缶内で加熱溶解させた。その溶解ジカルボン酸に、パラキシリレンジアミンを30モル%、メタキシリレンジアミンを70モル%含有する混合キシリレンジアミンを逐次滴下し、生成物の融点を常に上回るように反応温度を保ちつつ攪拌した。滴下終了後、所定の粘度に達するまで攪拌、反応を続け、達した時点で生成物を反応缶より排出し、水冷し、ペレット化した。得られた芳香族ポリアミドAの融点は258℃、結晶化温度206℃、相対粘度(96%硫酸溶液1g/100ml)は2.08であった。

【0031】〔参考例2〕アジピン酸を窒素雰囲気下の反応缶内で加熱溶解させた。その溶解ジカルボン酸に、パラキシリレンジアミンを50モル%、メタキシリレンジアミンを50モル%含有する混合キシリレンジアミンとメタキシリレンジアミンとを最終的にパラキシリレンジアミン40モル%、メタキシリレンジアミン60モル%となるように2段階に分けて逐次滴下し、生成物の融点を常に上回るように反応温度を保ちつつ攪拌した。滴下終了後、所定の粘度に達するまで攪拌、反応を続け、達した時点で生成物を反応缶より排出し、水冷し、ペレット化した。得られたポリアミドBの融点は269℃、結晶化温度227℃、相対粘度(96%硫酸溶液1g/100ml)は2.13であった。

【0032】(11) 成形条件: シリンダー温度280℃、金型温度90℃、射出圧力1000kg/cm²。

(12) 曲げ試験: ASTM-D790

(13) 難燃性試験: UL94の試験法に基づく。

(14) レーザーマーキング性試験: NEC製マーカエンジンSL475H(YAGレーザ、発振波長1.06μm、パルス周波数~50kHz)を用いて、レーザ光を走査し、直径5mmの円を描きコントラストを目視した。評価は、コントラストが非常に鮮明である場合を◎、コントラストが鮮明である場合を○、コントラストが不鮮明である場合を△、コントラストが見えない場合を×とした。

【0033】〔実施例1〕ポリアミド6樹脂を70重量部と芳香族ポリアミドAを30重量部の合計100重量

部に対し、タルクを2重量部、ガラス繊維を40重量部、炭酸カルシウムを90重量部、臭素化ポリスチレンを40重量部、三酸化アンチモンを20重量部、赤燐を3重量部配合し、ベント式単軸押出機(ナカタニ機械(株)製)を用いて、シリンダー温度280℃で熔融混練した後、水冷し、ペレット化した。得られた樹脂組成物のペレットを用いて、射出成形機にて曲げ試験用テストピース、UL試験用厚さ1.6mmの短冊テストピース及びレーザーマーキング用100mm円板テストピースを成形した。評価結果を表1に示す。

【0034】〔実施例2〕実施例1において、ポリアミド6樹脂を60重量部、芳香族ポリアミドAを40重量部にすること以外は実施例1と同様にしてペレットを得、テストピースを成形した。評価結果を表1に示す。

〔実施例3〕実施例1において、ポリアミド6樹脂を30重量部、芳香族ポリアミドAを70重量部にすること以外は実施例1と同様にしてペレットを得、テストピースを成形した。評価結果を表1に示す。

【0035】〔実施例4〕実施例1において、芳香族ポリアミドAを芳香族ポリアミドBに変えること以外は実施例1と同様にしてペレットを得、テストピースを成形した。評価結果を表1に示す。

〔実施例5〕実施例1において、臭素化ポリスチレンおよび三酸化アンチモンを配合せず、赤燐を10重量部配合すること以外は実施例1と同様にしてペレットを得、テストピースを成形した。評価結果を表1に示す。

【0036】〔比較例1〕実施例1において、ポリアミド6樹脂70重量部と芳香族ポリアミドA30重量部とを用いる代わりにポリアミド6樹脂100重量部を用いること以外は実施例1と同様にしてペレットを得、テストピースを成形した。評価結果を表1に示す。

〔比較例2〕実施例1において、ポリアミド6樹脂70重量部と芳香族ポリアミドA30重量部とを用いる代わりに芳香族ポリアミドA100重量部を用いること以外は実施例1と同様にしてペレットを得、テストピースを成形した。評価結果を表1に示す。

〔比較例3〕実施例1において、赤燐を配合しないこと以外は実施例1と同様にしてペレットを得、テストピースを成形した。評価結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

9
表-1

10

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
ポリアミド6 (重量部)	70	60	30	70	70	100		70
芳香族ポリアミドA (重量部)	30	30	70		30		100	30
芳香族ポリアミドB (重量部)				30				
ガラス繊維 (重量部)	40	40	40	40	40	40	40	40
炭酸カルシウム (重量部)	90	90	90	90	90	90	90	90
臭素化ポリスチレン (重量部)	40	40	40	40		40	40	40
三酸化アンチモン (重量部)	20	20	20	20		20	20	20
赤燐 (重量部)	3	3	3	3	10	3	3	
タルク (重量部)	2	2	2	2	2	2	2	2
カーボンブラック (重量部)	4	4	4	4	4	4	4	4
曲げ弾性率、23℃ (GPa)	8.9	9.1	9.5	9.0	9.0	7.8	10.2	8.9
曲げ弾性率、80℃ (GPa)	4.4	4.5	4.9	4.6	4.5	3.0	5.5	4.4
難燃性試験(1/32インチ)	V0	V0	V0	V0	V0	V2	V0	V1
成形品光沢度	71	70	70	71	70	70	65	70
レーザーマーキング性	◎	◎	◎	○	○	○	◎	△

【0038】

【発明の効果】本発明のレーザーマーキング用ポリアミド樹脂組成物は、レーザー光により成形品の表面、特に黒色 20 または暗色成形品表面に淡色の印字、描画を鮮明に施す*

*ことができ、優れた強度、弾性率、成形性を有し、且つ比較的低い金型温度での表面外観と難燃性とに優れており、自動車部品、電気、電子部品および各種工業部品として非常に有用である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
// B23K 26/00

識別記号

F I
B23K 26/00

B

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-228813

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月24日

(51) Int.Cl. ⁴		識別記号	FI
C 0 8 L	77/00		C 0 8 L 77/00
C 0 8 K	3/00		C 0 8 K 3/00
	3/02		3/02
	3/04		3/04
	3/08		3/08
審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 6 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願平10-26963		
(22) 出願日	平成10年(1998) 2月9日		
(71) 出願人	594137579 三菱エンジニアリングプラスチックス株式 会社 東京都中央区京橋一丁目1番1号		
(72) 発明者	森本 肇 神奈川県平塚市東八幡5-6-2 三菱エ ンジンエンジニアリングプラスチックス株式会社技 術センター内		
(72) 発明者	渡辺 宜義 神奈川県平塚市東八幡5-6-2 三菱エ ンジンエンジニアリングプラスチックス株式会社技 術センター内		
(74) 代理人	弁理士 長谷川 曉司		

(54) 【発明の名称】 レーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 レーザ光により樹脂成形品表面に鮮明な印字、描画が施すことができ、機械的物性に優れ、且つ成形品の外観特性と難燃性に優れたレーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) ポリアミド6樹脂20~90重量%と(B)芳香族ポリアミド樹脂10~80重量%とからなる混合ポリアミド樹脂100重量部に、(C)無機充填剤30~150重量部、(D)赤燐0.5~10重量部、(E)赤燐以外の難燃剤0~80重量部および(F)カーボンブラックおよび/またはチタンブラックを含む着色剤0.01~10重量部を配合してなり、該芳香族ポリアミド樹脂が、パラキシリレンジアミンとメタキシリレンジアミンを含む混合ジアミンと脂肪族ジカルボン酸との重縮合反応より得られるポリアミドを主成分とするポリアミド樹脂であるレーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリアミド6樹脂20～90重量%と(B)芳香族ポリアミド樹脂10～80重量%とからなる混合ポリアミド樹脂100重量部に、(C)無機充填剤30～150重量部、(D)赤燐0.5～10重量部、(E)赤燐以外の難燃剤0～80重量部および(F)カーボンブラックおよび/またはチタンブラックを含む着色剤0.01～10重量部を配合してなり、該芳香族ポリアミド樹脂が、パラキシリレンジアミンとメタキシリレンジアミンを含む混合ジアミンと脂肪酸ジカルボン酸との重縮合反応より得られるポリアミドを主成分とするポリアミド樹脂であるレーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物。

【請求項2】 ポリアミド6樹脂の相対粘度が、1.8～4.0であることを特徴とする請求項1に記載のレーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物。

【請求項3】 混合ジアミンが、パラキシリレンジアミン15～50モル%とメタキシリレンジアミン50～85モル%を含む混合ジアミンであることを特徴とする請求項1または2に記載のレーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物。

【請求項4】 脂肪酸ジカルボン酸が、 α 、 ω -直鎖脂肪酸ジカルボン酸であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のレーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物。

【請求項5】 脂肪酸ジカルボン酸が、炭素数6～12の脂肪酸ジカルボン酸であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載のレーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物。

【請求項6】 芳香族ポリアミド樹脂の相対粘度が、1.5～4.0であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載のレーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物。

【請求項7】 赤燐以外の難燃剤が、ハロゲン系難燃剤またはリン系難燃剤であることを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載のレーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物に関し、詳しくはレーザ光を利用して成形品表面に鮮明な印字、描画を施すのに適し、且つ難燃性に優れたレーザマーキング用難燃性ポリアミド樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】レーザ光を照射して熱可塑性樹脂にマーキングを行う方法としては既に多くの方法が提案されており、例えば、(1)熱可塑性樹脂にカーボンブラックおよび/またはグラファイトを添加する方法が特開昭57-116620号公報に開示され、(2)樹脂表面の

マーク層をレーザ光線により蝕刻する方法が特開昭58-67496号公報等に開示され、(3)レーザ光により変色または脱色する充填剤を添加する方法が、特開昭63-216790号公報等に開示されている。

【0003】また、レーザマーキング性に優れたポリアミド樹脂としては、水分率を制御したポリアミドにカーボン配合したポリアミド樹脂組成物が特開平8-85757号公報に開示されている。しかし、ポリアミド樹脂は吸水性が高く、水分率の制御は容易ではなく、また、発泡やドローリングを起こし安定した成形を行い難く、さらに難燃化するために比較的多量の難燃剤が必要となり機械物性低下の原因となる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、レーザ光により樹脂成形品表面に鮮明な印字、描画が施すことができ、機械的物性に優れ、且つ成形品の外観特性と難燃性に優れたレーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は上述の問題を解決するためになされたものであり、その要旨は、(A)ポリアミド6樹脂20～90重量%と(B)芳香族ポリアミド樹脂10～80重量%とからなる混合ポリアミド樹脂100重量部に、(C)無機充填剤30～150重量部、(D)赤燐0.5～10重量部、(E)赤燐以外の難燃剤0～80重量部および(F)カーボンブラックおよび/またはチタンブラックを含む着色剤0.01～10重量部を配合してなり、該芳香族ポリアミド樹脂が、パラキシリレンジアミンとメタキシリレンジアミンを含む混合ジアミンと脂肪酸ジカルボン酸との重縮合反応より得られるポリアミドを主成分とするポリアミド樹脂であるレーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物に存する。

【0006】以下、本発明につき詳細に説明する。本発明における(A)ポリアミド6樹脂としては、カプロラクタム単位を90モル%以上有するポリアミドであり、カプロラクタム単位以外モノマー成分からなる単位を含有していてもよい。カプロラクタム単位以外モノマー成分からなる単位としては、例えば ω -ラウロラクタムなどが挙げられる。

【0007】ポリアミド6樹脂の相対粘度は、98%硫酸中濃度1g/100ml、温度25℃での測定で、好ましくは1.8～4.0である。相対粘度が低すぎると機械的強度が不十分であり、高すぎると成形性が低下する。ポリアミド6樹脂の相対粘度は、より好ましくは2.0～3.8であり、最も好ましくは2.1～3.6である。

【0008】本発明における(B)芳香族ポリアミド樹脂としては、パラキシリレンジアミンとメタキシリレンジアミンを含む混合ジアミンと脂肪酸ジカルボン酸との

重縮合反応より得られるポリアミドを主成分とするポリアミド樹脂である。

【0009】混合ジアミンとしては、好ましくは、パラキシリレンジアミンを15～50モル%とメタキシリレンジアミンを50～85モル%とを含む混合ジアミンである。混合ジアミンにおけるパラキシリレンジアミンの割合が15モル%未満であると得られるポリアミドの結晶化速度が小さく、成形性の低下や成形品の結晶化不良による変形や機械的強度の低下を生じやすく、50モル%を超えると得られるポリアミド樹脂の融点が高くなりすぎ、成形時の加熱による熱劣化を引き起こし易く、成形が容易でなくなる。混合ジアミンとしては、より好ましくは、パラキシリレンジアミンを15～50モル%とメタキシリレンジアミンを50～85モル%とからなる混合ジアミンである。

【0010】パラキシリレンジアミンとメタキシリレンジアミンを含む混合ジアミンにおけるジアミンとしては、パラキシリレンジアミンとメタキシリレンジアミン以外に脂肪族ジアミン、芳香族ジアミンおよび脂環族ジアミンが挙げられる。混合ジアミンにおけるパラキシリレンジアミンとメタキシリレンジアミン以外のジアミン割合は、好ましくは全ジアミンの10モル%以下であり、より好ましくは全ジアミンの5モル%以下である。

【0011】脂肪族ジアミンとしては、例えばテトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン等が挙げられ、芳香族ジアミンとしては、例えばメタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン等が挙げられ、脂環族ジアミンとしては、例えば1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサン等が挙げられる。

【0012】脂肪族ジカルボン酸としては、好ましくは α 、 ω -脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。脂肪族ジカルボン酸の炭素数は、好ましくは6～12である。脂肪族ジカルボン酸の具体例としては、アジピン酸、コハク酸、グルタル酸、ヒメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等が挙げられる。

【0013】芳香族ポリアミド樹脂においては、脂肪族ジカルボン酸以外に少量の芳香族ジカルボン酸を使用することができる。芳香族ジカルボン酸としては、例えば1,5-ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。芳香族ジカルボン酸の割合は、好ましくは、全ジカルボン酸の10モル%以下であり、より好ましくは5モル%以下である。

【0014】芳香族ポリアミド樹脂の相対粘度は、96%硫酸中濃度1g/100ml、温度25℃での測定で、好ましくは1.5～4.0である。相対粘度が低すぎると機械的強度が不十分であり、高すぎると成形性が低下する。芳香族ポリアミド樹脂の相対粘度は、より好

ましくは1.6～3.9であり、最も好ましくは1.7～3.8である。

【0015】本発明における混合ポリアミド樹脂としては、(A)ポリアミド6樹脂と(B)芳香族ポリアミド樹脂とからなり、(A)ポリアミド6樹脂と(B)芳香族ポリアミド樹脂との比率は20～90重量%/10～80重量%である。ポリアミド6樹脂が20重量%未満であると良好な外観の製品を得ることが困難であり、90重量%を超えると十分な弾性率を得るのが困難である。(A)ポリアミド6樹脂と(B)芳香族ポリアミド樹脂との比率は、好ましくは25～80重量%/20～75重量%である。

【0016】本発明における(C)無機充填剤としては、繊維状、粉末状、粒状およびフレーク状の無機充填剤並びにこれらを併用物が挙げられる。繊維状充填剤としては、ガラス繊維、チタン酸カリウムや硫酸カルシウムのウィスカー、カーボン繊維、アルミナ繊維等が挙げられる。繊維状充填剤の平均繊維長としては、好ましくは、成形品中で500 μ m以下、さらに好ましくは成形品中で200 μ m以下である。平均繊維長の測定方法は顕微鏡法による。

【0017】粉末状、粒状またはフレーク状の無機充填剤としては、カオリナイト、シリカ、マイカ、ガラスフレーク、ガラスビーズ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウムなどの硫酸塩、硫化物および金属酸化物等が挙げられる。更に、ポリアミド樹脂の結晶化を促進するためにタルク粉末を配合することが好ましい。粉末状、粒状またはフレーク状の無機充填剤の平均粒径は好ましくは100 μ m以下であり、さらに好ましくは50 μ m以下である。本発明の樹脂組成物においては、繊維状充填剤と粉末状、粒状またはフレーク状の無機充填剤とを併用することが、補強効果と寸法安定性の点より好ましい。

【0018】無機充填剤の配合量は、(A)ポリアミド6樹脂20～90重量%と(B)芳香族ポリアミド樹脂10～80重量%とからなる混合ポリアミド樹脂100重量部に対し、30～150重量部であり、好ましくは40～130重量部である。無機充填剤の配合量が少なすぎると弾性率が不十分であり、多すぎると良好な外観の製品を得ることが困難となる。

【0019】本発明における(D)赤燐としては、通常、比重は2.1～2.3程度の暗赤色の粉末であり、黄燐を転化釜にて加熱することにより赤燐に転化し精製することにより得られる。赤燐の配合量は、(A)ポリアミド6樹脂20～90重量%と(B)芳香族ポリアミド樹脂10～80重量%とからなる混合ポリアミド樹脂100重量部に対し、0.5～10重量部である。赤燐の配合量が0.5重量部未満であると十分な難燃効果及びレーザーマーキングによる鮮明な印字、描画を得ることが困難となり、10重量部を超えると良好な成形品外

観を得ることが困難となる。赤燐の配合量は、(A) ポリアミド6樹脂20～90重量%と(B) 芳香族ポリアミド樹脂10～80重量%とからなる混合ポリアミド樹脂100重量部に対し、好ましくは1～8重量部である。

【0020】本発明における(E) 赤燐以外の難燃剤としては、一般に市販で入手できる難燃剤であれば使用でき、好ましくは、ハロゲン系難燃剤およびリン系難燃剤等が挙げられる。ハロゲン系難燃剤としては、好ましくはハロゲン化ポリマー等が挙げられる。ハロゲン化ポリマーの具体例としては、ハロゲン化ポリスチレン、ハロゲン化エポキシ、ハロゲン化ポリカーボネートおよびハロゲン化ポリフェニレンエーテル等が挙げられる。

【0021】ハロゲン系難燃剤を配合する場合、更に無機系難燃剤を併用することが好ましい。無機系難燃剤としては、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、ヒドロキシ錫酸亜鉛、ホウ酸亜鉛、水酸化アルミニウムおよび水酸化マグネシウム等が挙げられる。リン系難燃剤としては、リン酸エステル、リン酸アンモニウム塩、ポリリン酸アンモニウム、ハロゲンリン酸エステル、メラミンリン酸塩、メラムリン酸塩およびこれらの混合物などが挙げられる。

【0022】赤燐以外の難燃剤の配合量は、(A) ポリアミド6樹脂20～90重量%と(B) 芳香族ポリアミド樹脂10～80重量%とからなる混合ポリアミド樹脂100重量部に対し、10～80重量部である。赤燐以外の難燃剤の配合量が10重量部未満であると難燃効果は不十分であり、80重量部を越えると成形品外観が低下する。赤燐以外の難燃剤の配合量は、(A) ポリアミド6樹脂20～90重量%と(B) 芳香族ポリアミド樹脂10～80重量%とからなる混合ポリアミド樹脂100重量部に対し、好ましくは15～70重量部である。

【0023】本発明における(F) カーボンブラックおよび/またはチタンブラックを含む着色剤におけるカーボンブラックおよびチタンブラック以外の着色剤としては、例えば、硫化亜鉛、酸化チタン、ニッケルアンチモニータニウムイエロー、クロムアンチモニータニウムルチル、銅フタロシアニンブルーなどが挙げられる。

【0024】カーボンブラックおよび/またはチタンブラックを含む着色剤の配合量は、(A) ポリアミド6樹脂20～90重量%と(B) 芳香族ポリアミド樹脂10～80重量%とからなる混合ポリアミド樹脂100重量部に対し、0.01～10重量部である。カーボンブラックおよび/またはチタンブラックを含む着色剤の配合量が、0.001重量部未満であると十分な着色効果が得られずレーザーマーキングによる鮮明な印字、描画を得ることが困難となり、10重量部を越えると、押出作業性が低下し、良好な成形品外観や機械的物性を得ることが困難となる。カーボンブラックおよび/またはチタンブラックを含む着色剤の配合量は、(A) ポリアミド6

樹脂20～90重量%と(B) 芳香族ポリアミド樹脂10～80重量%とからなる混合ポリアミド樹脂100重量部に対し、好ましくは0.05～8重量部である。

【0025】本発明のレーザーマーキング用ポリアミド樹脂組成物においては、必要に応じて、他の添加剤、例えば、帯電防止剤、滑剤、可塑剤、酸化、熱及び紫外線による劣化に対する安定剤等を配合することができる。本発明のレーザーマーキング用ポリアミド樹脂組成物を製造するには、公知の配合方法を用いることができ、例えば、原料をブレンダー等で配合後、単軸または二軸の押出機を用いて溶融混練する方法が挙げられる。本発明のレーザーマーキング用ポリアミド樹脂組成物から成形品を製造するには、公知の成形方法を用いることができ、成形方法としては、例えば、射出成形法等が挙げられる。本発明の樹脂組成物を成形してなる成形品は、一般的な金型温度(70～90℃)での表面外観に優れている。

【0026】本発明のレーザーマーキング用ポリアミド樹脂組成物からなる成形品に、レーザーマーキングを施すには、例えば、0.5 J/cm²パルス以上のエネルギーを照射表面に与えることができるパルス型レーザー、または出力0.5 W以上の走査型レーザーを用いることで鮮明なレーザーマーキングを与えることができる。こうしたレーザーとしては、炭酸ガスレーザー、半導体レーザー、YAGレーザー、エキシマレーザーなどを挙げることができ、好ましくはTAE型炭酸ガスレーザー、走査型炭酸ガスレーザー、YAGレーザーなどが挙げられる。

【0027】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【実施例】実施例及び比較例における各成分は、以下のものを使用した。

(1) ポリアミド6樹脂：三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製ノバミッド1008、相対粘度2.3。

(2) 芳香族ポリアミド樹脂：参考例1で得られた芳香族ポリアミドA。

(3) 芳香族ポリアミド樹脂：参考例2で得られた芳香族ポリアミドB。

【0028】(4) 無機充填剤：タルク、林化成(株)製ミクロンホワイト5000A、平均粒径4.1 μm。

(5) 無機充填剤：ガラス繊維、日本電気硝子(株)製ECS03T-296GH、平均繊維径10 μm、平均繊維長150 μm。

(6) 無機充填剤：炭酸カルシウム、日東粉化工業(株)製NS100、粒径1.5 μm。

【0029】(7) 赤燐：赤燐、日本化学工業(株)ヒシガードTP-10。

(8) 難燃剤：臭素化ポリスチレン、グレートレークスケミカルコーポレーション製GREAT LAKES PDBS-80。

(9) 難燃助剤: 三酸化アンチモン、日本精鈦(株)製 PATOX-M。

(10) 着色剤: カーボンブラック、三菱化学(株)製 カーボンブラック#44B。

【0030】〔参考例1〕アジピン酸を窒素雰囲気の反応缶内で加熱溶解させた。その溶解ジカルボン酸に、パラキシリレンジアミンを30モル%、メタキシリレンジアミンを70モル%含有する混合キシリレンジアミンを逐次滴下し、生成物の融点を常に上回るように反応温度を保ちつつ撹拌した。滴下終了後、所定の粘度に達するまで撹拌、反応を続け、達した時点で生成物を反応缶より排出し、水冷し、ペレット化した。得られた芳香族ポリアミドAの融点は258℃、結晶化温度206℃、相対粘度(96%硫酸溶液1g/100ml)は2.08であった。

【0031】〔参考例2〕アジピン酸を窒素雰囲気下の反応缶内で加熱溶解させた。その溶解ジカルボン酸に、パラキシリレンジアミンを50モル%、メタキシリレンジアミンを50モル%含有する混合キシリレンジアミンとメタキシリレンジアミンとを最終的にパラキシリレンジアミン40モル%、メタキシリレンジアミン60モル%となるように2段階に分けて逐次滴下し、生成物の融点を常に上回るように反応温度を保ちつつ撹拌した。滴下終了後、所定の粘度に達するまで撹拌、反応を続け、達した時点で生成物を反応缶より排出し、水冷し、ペレット化した。得られたポリアミドBの融点は269℃、結晶化温度227℃、相対粘度(96%硫酸溶液1g/100ml)は2.13であった。

【0032】(11) 成形条件: シリンダー温度280℃、金型温度90℃、射出圧力1000kg/cm²。

(12) 曲げ試験: ASTM-D790

(13) 難燃性試験: UL94の試験法に基づく。

(14) レーザーマーキング性試験: NEC製マーカエンジンSL475H(YAGレーザ、発振波長1.06μm、パルス周波数~50kHz)を用いて、レーザ光を走査し、直径5mmの円を描きコントラストを目視した。評価は、コントラストが非常に鮮明である場合を◎、コントラストが鮮明である場合を○、コントラストが不鮮明である場合を△、コントラストが見えない場合を×とした。

【0033】〔実施例1〕ポリアミド6樹脂を70重量部と芳香族ポリアミドAを30重量部の合計100重量

部に対し、タルクを2重量部、ガラス繊維を40重量部、炭酸カルシウムを90重量部、臭素化ポリスチレンを40重量部、三酸化アンチモンを20重量部、赤燐を3重量部配合し、ベント式単軸押出機(ナカニ機械(株)製)を用いて、シリンダー温度280℃で熔融混練した後、水冷し、ペレット化した。得られた樹脂組成物のペレットを用いて、射出成形機にて曲げ試験用テストピース、UL試験用厚さ1.6mmの短冊テストピース及びレーザーマーキング用100mm円板テストピースを成形した。評価結果を表1に示す。

【0034】〔実施例2〕実施例1において、ポリアミド6樹脂を60重量部、芳香族ポリアミドAを40重量部にすること以外は実施例1と同様にしてペレットを得、テストピースを成形した。評価結果を表1に示す。

〔実施例3〕実施例1において、ポリアミド6樹脂を30重量部、芳香族ポリアミドAを70重量部にすること以外は実施例1と同様にしてペレットを得、テストピースを成形した。評価結果を表1に示す。

【0035】〔実施例4〕実施例1において、芳香族ポリアミドAを芳香族ポリアミドBに変えること以外は実施例1と同様にしてペレットを得、テストピースを成形した。評価結果を表1に示す。

〔実施例5〕実施例1において、臭素化ポリスチレンおよび三酸化アンチモンを配合せず、赤燐を10重量部配合すること以外は実施例1と同様にしてペレットを得、テストピースを成形した。評価結果を表1に示す。

【0036】〔比較例1〕実施例1において、ポリアミド6樹脂70重量部と芳香族ポリアミドA30重量部とを用いる代わりにポリアミド6樹脂100重量部を用いること以外は実施例1と同様にしてペレットを得、テストピースを成形した。評価結果を表1に示す。

〔比較例2〕実施例1において、ポリアミド6樹脂70重量部と芳香族ポリアミドA30重量部とを用いる代わりに芳香族ポリアミドA100重量部を用いること以外は実施例1と同様にしてペレットを得、テストピースを成形した。評価結果を表1に示す。

〔比較例3〕実施例1において、赤燐を配合しないこと以外は実施例1と同様にしてペレットを得、テストピースを成形した。評価結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

表-1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
ポリアミド6 (重量部)	70	60	30	70	70	100		70
芳香族ポリアミドA (重量部)	30	30	70		30		100	30
芳香族ポリアミドB (重量部)				30				
ガラス繊維 (重量部)	40	40	40	40	40	40	40	40
炭酸カルシウム (重量部)	90	90	90	90	90	90	90	90
炭素化ポリスチレン (重量部)	40	40	40	40		40	40	40
三酸化アンチモン (重量部)	20	20	20	20		20	20	20
赤燐 (重量部)	3	3	3	3	10	3	3	
タルク (重量部)	2	2	2	2	2	2	2	2
カーボンブラック (重量部)	4	4	4	4	4	4	4	4
曲げ弾性率、23℃ (GPa)	8.9	9.1	9.5	9.0	9.0	7.8	10.2	8.9
曲げ弾性率、80℃ (GPa)	4.4	4.5	4.9	4.6	4.5	3.0	5.5	4.4
難燃性試験 (1/32inch)	V0	V0	V0	V0	V0	V2	V0	V1
成形品光沢度	71	70	70	71	70	70	65	70
レーザーマーキング性	◎	◎	◎	○	○	○	◎	△

【0038】

【発明の効果】本発明のレーザーマーキング用ポリアミド樹脂組成物は、レーザー光により成形品の表面、特に黒色または暗色成形品表面に淡色の印字、描画を鮮明に施す*

*ことができ、優れた強度、弾性率、成形性を有し、且つ比較的低い金型温度での表面外観と難燃性に優れており、自動車部品、電気、電子部品および各種工業部品として非常に有用である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
// B23K 26/00

識別記号

FI
B23K 26/00

B

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-228813

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月24日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 8 L 77/00		C 0 8 L 77/00
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00
	3/02	3/02
	3/04	3/04
	3/08	3/08

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-26963	(71) 出願人	594137579 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社 東京都中央区京橋一丁目1番1号
(22) 出願日	平成10年(1998) 2月9日	(72) 発明者	森本 肇 神奈川県平塚市東八幡5-6-2 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社技術センター内
		(72) 発明者	渡辺 宜義 神奈川県平塚市東八幡5-6-2 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社技術センター内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 レーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 レーザ光により樹脂成形品表面に鮮明な印字、描画が施すことができ、機械的物性に優れ、且つ成形品の外観特性と難燃性に優れたレーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) ポリアミド6樹脂20~90重量%と(B) 芳香族ポリアミド樹脂10~80重量%とからなる混合ポリアミド樹脂100重量部に、(C) 無機充填剤30~150重量部、(D) 赤燐0.5~10重量部、(E) 赤燐以外の難燃剤0~80重量部および(F) カーボンブラックおよび/またはチタンブラックを含む着色剤0.01~10重量部を配合してなり、該芳香族ポリアミド樹脂が、パラキシリレンジアミンとメタキシリレンジアミンを含む混合ジアミンと脂肪族ジカルボン酸との重縮合反応より得られるポリアミドを主成分とするポリアミド樹脂であるレーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリアミド6樹脂20～90重量%と(B)芳香族ポリアミド樹脂10～80重量%とからなる混合ポリアミド樹脂100重量部に、(C)無機充填剤30～150重量部、(D)赤燐0.5～10重量部、(E)赤燐以外の難燃剤0～80重量部および(F)カーボンブラックおよび/またはチタンブラックを含む着色剤0.01～10重量部を配合してなり、該芳香族ポリアミド樹脂が、パラキシリレンジアミンとメタキシリレンジアミンを含む混合ジアミンと脂肪酸ジカルボン酸との重縮合反応より得られるポリアミドを主成分とするポリアミド樹脂であるレーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物。

【請求項2】 ポリアミド6樹脂の相対粘度が、1.8～4.0であることを特徴とする請求項1に記載のレーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物。

【請求項3】 混合ジアミンが、パラキシリレンジアミン15～50モル%とメタキシリレンジアミン50～85モル%を含む混合ジアミンであることを特徴とする請求項1または2に記載のレーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物。

【請求項4】 脂肪酸ジカルボン酸が、 α 、 ω -直鎖脂肪酸ジカルボン酸であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のレーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物。

【請求項5】 脂肪酸ジカルボン酸が、炭素数6～12の脂肪酸ジカルボン酸であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載のレーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物。

【請求項6】 芳香族ポリアミド樹脂の相対粘度が、1.5～4.0であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載のレーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物。

【請求項7】 赤燐以外の難燃剤が、ハロゲン系難燃剤またはリン系難燃剤であることを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載のレーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物に関し、詳しくはレーザ光を利用して成形品表面に鮮明な印字、描画を施すのに適し、且つ難燃性に優れたレーザマーキング用難燃性ポリアミド樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】レーザ光を照射して熱可塑性樹脂にマーキングを行う方法としては既に多くの方法が提案されており、例えば、(1)熱可塑性樹脂にカーボンブラックおよび/またはグラファイトを添加する方法が特開昭57-116620号公報に開示され、(2)樹脂表面の

マーク層をレーザ光線により蝕刻する方法が特開昭58-67496号公報等に開示され、(3)レーザ光により変色または脱色する充填剤を添加する方法が、特開昭63-216790号公報等に開示されている。

【0003】また、レーザマーキング性に優れたポリアミド樹脂としては、水分率を制御したポリアミドにカーボンを配合したポリアミド樹脂組成物が特開平8-85757号公報に開示されている。しかし、ポリアミド樹脂は吸水性が高く、水分率の制御は容易ではなく、また、発泡やドロリングを起こし安定した成形を行い難しく、さらに難燃化するために比較的多量の難燃剤が必要となり機械物性低下の原因となる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、レーザ光により樹脂成形品表面に鮮明な印字、描画が施すことができ、機械的物性に優れ、且つ成形品の外観特性と難燃性に優れたレーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は上述の問題を解決するためになされたものであり、その要旨は、(A)ポリアミド6樹脂20～90重量%と(B)芳香族ポリアミド樹脂10～80重量%とからなる混合ポリアミド樹脂100重量部に、(C)無機充填剤30～150重量部、(D)赤燐0.5～10重量部、(E)赤燐以外の難燃剤0～80重量部および(F)カーボンブラックおよび/またはチタンブラックを含む着色剤0.01～10重量部を配合してなり、該芳香族ポリアミド樹脂が、パラキシリレンジアミンとメタキシリレンジアミンを含む混合ジアミンと脂肪酸ジカルボン酸との重縮合反応より得られるポリアミドを主成分とするポリアミド樹脂であるレーザマーキング用ポリアミド樹脂組成物に存する。

【0006】以下、本発明につき詳細に説明する。本発明における(A)ポリアミド6樹脂としては、カプロラクタム単位を90モル%以上有するポリアミドであり、カプロラクタム単位以外コモノマー成分からなる単位を含有していてもよい。カプロラクタム単位以外コモノマー成分からなる単位としては、例えば ω -ラウロラクタムなどが挙げられる。

【0007】ポリアミド6樹脂の相対粘度は、98%硫酸中濃度1g/100ml、温度25℃での測定で、好ましくは1.8～4.0である。相対粘度が低すぎると機械的強度が不十分であり、高すぎると成形性が低下する。ポリアミド6樹脂の相対粘度は、より好ましくは2.0～3.8であり、最も好ましくは2.1～3.6である。

【0008】本発明における(B)芳香族ポリアミド樹脂としては、パラキシリレンジアミンとメタキシリレンジアミンを含む混合ジアミンと脂肪酸ジカルボン酸との

重縮合反応より得られるポリアミドを主成分とするポリアミド樹脂である。

【0009】混合ジアミンとしては、好ましくは、パラキシリレンジアミンを15~50モル%とメタキシリレンジアミンを50~85モル%とを含む混合ジアミンである。混合ジアミンにおけるパラキシリレンジアミンの割合が15モル%未満であると得られるポリアミドの結晶化速度が小さく、成形性の低下や成形品の結晶化不良による変形や機械的強度の低下を生じやすく、50モル%を超えると得られるポリアミド樹脂の融点が高くなり、成形時の加熱による熱劣化を引き起こし易く、成形が容易でなくなる。混合ジアミンとしては、より好ましくは、パラキシリレンジアミンを15~50モル%とメタキシリレンジアミンを50~85モル%とからなる混合ジアミンである。

【0010】パラキシリレンジアミンとメタキシリレンジアミンを含む混合ジアミンにおけるジアミンとしては、パラキシリレンジアミンとメタキシリレンジアミン以外に脂肪族ジアミン、芳香族ジアミンおよび脂環族ジアミンが挙げられる。混合ジアミンにおけるパラキシリレンジアミンとメタキシリレンジアミン以外のジアミン割合は、好ましくは全ジアミンの10モル%以下であり、より好ましくは全ジアミンの5モル%以下である。

【0011】脂肪族ジアミンとしては、例えばテトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン等が挙げられ、芳香族ジアミンとしては、例えばメタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン等が挙げられ、脂環族ジアミンとしては、例えば1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサン等が挙げられる。

【0012】脂肪族ジカルボン酸としては、好ましくは α 、 ω -脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。脂肪族ジカルボン酸の炭素数は、好ましくは6~12である。脂肪族ジカルボン酸の具体例としては、アジピン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等が挙げられる。

【0013】芳香族ポリアミド樹脂においては、脂肪族ジカルボン酸以外に少量の芳香族ジカルボン酸を使用することができる。芳香族ジカルボン酸としては、例えば1,5-ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。芳香族ジカルボン酸の割合は、好ましくは、全ジカルボン酸の10モル%以下であり、より好ましくは5モル%以下である。

【0014】芳香族ポリアミド樹脂の相対粘度は、96%硫酸中濃度1g/100ml、温度25℃での測定で、好ましくは1.5~4.0である。相対粘度が低すぎると機械的強度が不十分であり、高すぎると成形性が低下する。芳香族ポリアミド樹脂の相対粘度は、より好

ましくは1.6~3.9であり、最も好ましくは1.7~3.8である。

【0015】本発明における混合ポリアミド樹脂としては、(A)ポリアミド6樹脂と(B)芳香族ポリアミド樹脂とからなり、(A)ポリアミド6樹脂と(B)芳香族ポリアミド樹脂との比率は20~90重量%/10~80重量%である。ポリアミド6樹脂が20重量%未満であると良好な外観の製品を得ることが困難であり、90重量%を超えると十分な弾性率を得るのが困難である。(A)ポリアミド6樹脂と(B)芳香族ポリアミド樹脂との比率は、好ましくは25~80重量%/20~75重量%である。

【0016】本発明における(C)無機充填剤としては、繊維状、粉末状、粒状およびフレーク状の無機充填剤並びにこれらを併用物が挙げられる。繊維状充填剤としては、ガラス繊維、チタン酸カリウムや硫酸カルシウムのウイスキー、カーボン繊維、アルミナ繊維等が挙げられる。繊維状充填剤の平均繊維長としては、好ましくは、成形品中で500 μ m以下、さらに好ましくは成形品中で200 μ m以下である。平均繊維長の測定方法は顕微鏡法による。

【0017】粉末状、粒状またはフレーク状の無機充填剤としては、カオリナイト、シリカ、マイカ、ガラスフレーク、ガラスビーズ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウムなどの硫酸塩、硫化物および金属酸化物等が挙げられる。更に、ポリアミド樹脂の結晶化を促進するためにタルク粉末を配合することが好ましい。粉末状、粒状またはフレーク状の無機充填剤の平均粒径は好ましくは100 μ m以下であり、さらに好ましくは50 μ m以下である。本発明の樹脂組成物においては、繊維状充填剤と粉末状、粒状またはフレーク状の無機充填剤とを併用することが、補強効果と寸法安定性の点より好ましい。

【0018】無機充填剤の配合量は、(A)ポリアミド6樹脂20~90重量%と(B)芳香族ポリアミド樹脂10~80重量%とからなる混合ポリアミド樹脂100重量部に対し、30~150重量部であり、好ましくは40~130重量部である。無機充填剤の配合量が少なすぎると弾性率が不十分であり、多すぎると良好な外観の製品を得ることが困難となる。

【0019】本発明における(D)赤燐としては、通常、比重は2.1~2.3程度の暗赤色の粉末であり、黄燐を転化釜にて加熱することにより赤燐に転化し精製することにより得られる。赤燐の配合量は、(A)ポリアミド6樹脂20~90重量%と(B)芳香族ポリアミド樹脂10~80重量%とからなる混合ポリアミド樹脂100重量部に対し、0.5~10重量部である。赤燐の配合量が0.5重量部未満であると十分な難燃効果及びレーザーマーキングによる鮮明な印字、描画を得ることが困難となり、10重量部を超えると良好な成形品外

5
観を得ることが困難となる。赤燐の配合量は、(A) ポリアミド6樹脂20~90重量%と(B) 芳香族ポリアミド樹脂10~80重量%とからなる混合ポリアミド樹脂100重量部に対し、好ましくは1~8重量部である。

【0020】本発明における(E) 赤燐以外の難燃剤としては、一般に市販で入手できる難燃剤であれば使用でき、好ましくは、ハロゲン系難燃剤およびリン系難燃剤等が挙げられる。ハロゲン系難燃剤としては、好ましくはハロゲン化ポリマー等が挙げられる。ハロゲン化ポリマーの具体例としては、ハロゲン化ポリスチレン、ハロゲン化エポキシ、ハロゲン化ポリカーボネートおよびハロゲン化ポリフェニレンエーテル等が挙げられる。

【0021】ハロゲン系難燃剤を配合する場合、更に無機系難燃剤を併用することが好ましい。無機系難燃剤としては、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、ヒドロキシ錳酸亜鉛、ホウ酸亜鉛、水酸化アルミニウムおよび水酸化マグネシウム等が挙げられる。リン系難燃剤としては、リン酸エステル、リン酸アンモニウム塩、ポリリン酸アンモニウム、ハロゲンリン酸エステル、メラミンリン酸塩、メラムリン酸塩およびこれらの混合物などが挙げられる。

【0022】赤燐以外の難燃剤の配合量は、(A) ポリアミド6樹脂20~90重量%と(B) 芳香族ポリアミド樹脂10~80重量%とからなる混合ポリアミド樹脂100重量部に対し、10~80重量部である。赤燐以外の難燃剤の配合量が10重量部未満であると難燃効果は不十分であり、80重量部を越えると成形品外観が低下する。赤燐以外の難燃剤の配合量は、(A) ポリアミド6樹脂20~90重量%と(B) 芳香族ポリアミド樹脂10~80重量%とからなる混合ポリアミド樹脂100重量部に対し、好ましくは15~70重量部である。

【0023】本発明における(F) カーボンブラックおよび/またはチタンブラックを含む着色剤におけるカーボンブラックおよびチタンブラック以外の着色剤としては、例えば、硫化亜鉛、酸化チタン、ニッケルアンチモニウム、クロムアンチモニウム、銅フタロシアニンブルーなどが挙げられる。

【0024】カーボンブラックおよび/またはチタンブラックを含む着色剤の配合量は、(A) ポリアミド6樹脂20~90重量%と(B) 芳香族ポリアミド樹脂10~80重量%とからなる混合ポリアミド樹脂100重量部に対し、0.01~10重量部である。カーボンブラックおよび/またはチタンブラックを含む着色剤の配合量が、0.001重量部未満であると十分な着色効果が得られずレーザーマーキングによる鮮明な印字、描画を得ることが困難となり、10重量部を越えると、押出作業性が低下し、良好な成形品外観や機械的物性を得ることが困難となる。カーボンブラックおよび/またはチタンブラックを含む着色剤の配合量は、(A) ポリアミド6

樹脂20~90重量%と(B) 芳香族ポリアミド樹脂10~80重量%とからなる混合ポリアミド樹脂100重量部に対し、好ましくは0.05~8重量部である。

【0025】本発明のレーザーマーキング用ポリアミド樹脂組成物においては、必要に応じて、他の添加剤、例えば、帯電防止剤、滑剤、可塑剤、酸化、熱及び紫外線による劣化に対する安定剤等を配合することができる。本発明のレーザーマーキング用ポリアミド樹脂組成物を製造するには、公知の配合方法を用いることができ、例えば、原料をブレンダー等で配合後、単軸または二軸の押出機を用いて溶融混練する方法が挙げられる。本発明のレーザーマーキング用ポリアミド樹脂組成物から成形品を製造するには、公知の成形方法を用いることができ、成形方法としては、例えば、射出成形法等が挙げられる。本発明の樹脂組成物を成形してなる成形品は、一般的な金型温度(70~90℃)での表面外観に優れている。

【0026】本発明のレーザーマーキング用ポリアミド樹脂組成物からなる成形品に、レーザーマーキングを施すに、例えば、0.5J/cm²パルス以上のエネルギーを照射表面に与えることができるパルス型レーザ、または出力0.5W以上の走査型レーザを用いることで鮮明なレーザーマーキングを与えることができる。こうしたレーザとしては、炭酸ガスレーザ、半導体レーザ、YAGレーザ、エキシマレーザなどを挙げることができ、好ましくはTAE型炭酸ガスレーザ、走査型炭酸ガスレーザ、YAGレーザなどが挙げられる。

【0027】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【実施例】実施例及び比較例における各成分は、以下のものを使用した。

(1) ポリアミド6樹脂：三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製ノバミッド1008、相対粘度2.3。

(2) 芳香族ポリアミド樹脂：参考例1で得られた芳香族ポリアミドA。

(3) 芳香族ポリアミド樹脂：参考例2で得られた芳香族ポリアミドB。

【0028】(4) 無機充填剤：タルク、林化成(株)製ミクロンホワイト5000A、平均粒径4.1μm。

(5) 無機充填剤：ガラス繊維、日本電気硝子(株)製ECS03T-296GH、平均繊維径10μm、平均繊維長150μm。

(6) 無機充填剤：炭酸カルシウム、日東粉化工業(株)製NS100、粒径1.5μm。

【0029】(7) 赤燐：赤燐、日本化学工業(株)ヒシガードTP-10。

(8) 難燃剤：臭素化ポリスチレン、グレートレークスケミカルコーポレーション製GREAT LAKES PDBS-80。

(9) 難燃助剤: 三酸化アンチモン、日本精鉱(株)製 PATOX-M。

(10) 着色剤: カーボンブラック、三菱化学(株)製 カーボンブラック#44B。

【0030】〔参考例1〕アジピン酸を窒素雰囲気の反応缶内で加熱溶解させた。その溶解ジカルボン酸に、パラキシリレンジアミンを30モル%、メタキシリレンジアミンを70モル%含有する混合キシリレンジアミンを逐次滴下し、生成物の融点を常に上回るように反応温度を保ちつつ攪拌した。滴下終了後、所定の粘度に達するまで攪拌、反応を続け、達した時点で生成物を反応缶より排出し、水冷し、ペレット化した。得られた芳香族ポリアミドAの融点は258℃、結晶化温度206℃、相対粘度(96%硫酸溶液1g/100ml)は2.08であった。

【0031】〔参考例2〕アジピン酸を窒素雰囲気下の反応缶内で加熱溶解させた。その溶解ジカルボン酸に、パラキシリレンジアミンを50モル%、メタキシリレンジアミンを50モル%含有する混合キシリレンジアミンとメタキシリレンジアミンとを最終的にパラキシリレンジアミン40モル%、メタキシリレンジアミン60モル%となるように2段階に分けて逐次滴下し、生成物の融点を常に上回るように反応温度を保ちつつ攪拌した。滴下終了後、所定の粘度に達するまで攪拌、反応を続け、達した時点で生成物を反応缶より排出し、水冷し、ペレット化した。得られたポリアミドBの融点は269℃、結晶化温度227℃、相対粘度(96%硫酸溶液1g/100ml)は2.13であった。

【0032】(11) 成形条件: シリンダー温度280℃、金型温度90℃、射出圧力1000kg/cm²。

(12) 曲げ試験: ASTM-D790

(13) 難燃性試験: UL94の試験法に基づく。

(14) レーザーマーキング性試験: NEC製マーカエンジンSL475H(YAGレーザ、発振波長1.06μm、パルス周波数~50kHz)を用いて、レーザ光を走査し、直径5mmの円を描きコントラストを目視した。評価は、コントラストが非常に鮮明である場合を◎、コントラストが鮮明である場合を○、コントラストが不鮮明である場合を△、コントラストが見えない場合を×とした。

【0033】〔実施例1〕ポリアミド6樹脂を70重量部と芳香族ポリアミドAを30重量部の合計100重量

部に対し、タルクを2重量部、ガラス繊維を40重量部、炭酸カルシウムを90重量部、臭素化ポリスチレンを40重量部、三酸化アンチモンを20重量部、赤燐を3重量部配合し、ベント式単軸押出機(ナカタニ機械(株)製)を用いて、シリンダー温度280℃で溶解混練した後、水冷し、ペレット化した。得られた樹脂組成物のペレットを用いて、射出成形機にて曲げ試験用テストピース、UL試験用厚さ1.6mmの短冊テストピース及びレーザーマーキング用100mm円板テストピースを成形した。評価結果を表1に示す。

【0034】〔実施例2〕実施例1において、ポリアミド6樹脂を60重量部、芳香族ポリアミドAを40重量部にすること以外は実施例1と同様にしてペレットを得、テストピースを成形した。評価結果を表1に示す。

〔実施例3〕実施例1において、ポリアミド6樹脂を30重量部、芳香族ポリアミドAを70重量部にすること以外は実施例1と同様にしてペレットを得、テストピースを成形した。評価結果を表1に示す。

【0035】〔実施例4〕実施例1において、芳香族ポリアミドAを芳香族ポリアミドBに変えること以外は実施例1と同様にしてペレットを得、テストピースを成形した。評価結果を表1に示す。

〔実施例5〕実施例1において、臭素化ポリスチレンおよび三酸化アンチモンを配合せず、赤燐を10重量部配合すること以外は実施例1と同様にしてペレットを得、テストピースを成形した。評価結果を表1に示す。

【0036】〔比較例1〕実施例1において、ポリアミド6樹脂70重量部と芳香族ポリアミドA30重量部とを用いる代わりにポリアミド6樹脂100重量部を用いること以外は実施例1と同様にしてペレットを得、テストピースを成形した。評価結果を表1に示す。

〔比較例2〕実施例1において、ポリアミド6樹脂70重量部と芳香族ポリアミドA30重量部とを用いる代わりに芳香族ポリアミドA100重量部を用いること以外は実施例1と同様にしてペレットを得、テストピースを成形した。評価結果を表1に示す。

〔比較例3〕実施例1において、赤燐を配合しないこと以外は実施例1と同様にしてペレットを得、テストピースを成形した。評価結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

表-1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
ポリアミド6 (重量部)	70	60	30	70	70	100		70
芳香族ポリアミドA (重量部)	30	30	70		30		100	30
芳香族ポリアミドB (重量部)				30				
ガラス繊維 (重量部)	40	40	40	40	40	40	40	40
炭酸カルシウム (重量部)	90	90	90	90	90	90	90	90
炭素化ポリスチレン (重量部)	40	40	40	40		40	40	40
三酸化アンチモン (重量部)	20	20	20	20		20	20	20
赤燐 (重量部)	3	3	3	3	10	3	3	
タルク (重量部)	2	2	2	2	2	2	2	2
カーボンブラック (重量部)	4	4	4	4	4	4	4	4
曲げ弾性率、23℃ (GPa)	8.9	9.1	9.5	9.0	9.0	7.8	10.2	8.9
曲げ弾性率、80℃ (GPa)	4.4	4.5	4.9	4.6	4.5	3.0	5.5	4.4
難燃性試験(1/32インチ)	V0	V0	V0	V0	V0	V2	V0	V1
成形品光沢度	71	70	70	71	70	70	65	70
レーザーマーキング性	◎	◎	◎	○	○	○	◎	△

【0038】

【発明の効果】本発明のレーザーマーキング用ポリアミド樹脂組成物は、レーザー光により成形品の表面、特に黒色 20 または暗色成形品表面に淡色の印字、描画を鮮明に施す*

*ことができ、優れた強度、弾性率、成形性を有し、且つ比較的低い金型温度での表面外観と難燃性に優れており、自動車部品、電気、電子部品および各種工業部品として非常に有用である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

F I

// B 2 3 K 26/00

B 2 3 K 26/00

B